

液体のレイリー散乱スペクトル

著者	加茂川 恵司
号	593
発行年	1978
URL	http://hdl.handle.net/10097/24155

氏名・（本籍）	か も がわ けい じ 加茂川 恵 司
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博第 593 号
学位授与年月日	昭和53年12月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程） 化学専攻
学位論文題目	液体のレイリー散乱スペクトル
論文審査委員	（主査） 教授 伊 藤 光 男 教授 中 島 威 教授 村 上 謙 吉 助教授 茅 幸 二

論 文 目 次

- 第一章 緒 論
- 第二章 異方性レイリー散乱の機構
- 第三章 液体及び溶液の異方性レイリー散乱スペクトル
- 第四章 考 察
- 第五章 総 括

論文内容要旨

第一章 緒 論

液体の異方性レイリー散乱は、分子あるいは分子対が入射電場に応答して異方性分極率により光散乱をもたらす過程である。多くの場合、このスペクトルは励起光の周囲の鋭い中央成分（線巾数 cm^{-1} ）とウィングと呼ばれる巾広い成分（線巾数 10cm^{-1} ）とから成る事が知られている。前者は緩和時間、数 ps の遅い回転拡散過程に対応する事が確認されており、他方後者は十分の数 ps 程度の速い緩和に対応し、それは分子の束縛された回転あるいは分子間衝突に基づくと思われる。回転拡散では、異なる分子の運動の間にもある程度相関が存在している。従って、たとえば散乱強度は必ずしも溶質濃度に比例せず、また得られる緩和時間も単独の分子のものではない。この事から逆にスペクトルの強度及び線巾の濃度依存性を求めて液体中の分子間の配向相関を知る試みが中央成分についてなされてきた。その結果、ベンゼンでは分子が互いに垂直に配向している事等が示されてきた。これに対してウィング成分の濃度依存性はほとんど知られていない。この成分の挙動は十分の数 ps という短い時間領域での液体構造を反映すると予想される。これを既知の中央成分の挙動と比較する事により、液体の配向構造が観測する時間の長さとともにどのように変わって見えるかを知ることができる。本研究ではこのような観点からベンゼン、アセトニトリル、クロロホルム等の四塩化炭素溶液を対象として異方性レイリー散乱のウィング成分の濃度依存性を検討した。

第二章 異方性レイリー散乱の機構

観測された異方性レイリー散乱スペクトルを中央・ウィングの二成分に分離して解析するためには、各々について散乱機構のモデルから導かれる適切な形状関数を仮定して行うのが妥当である。散乱スペクトルは分極率の時間相関関数 $\langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle$ のフーリエ変換、

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (1)$$

で与えられる。回転拡散の場合、 $\langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle$ は指数関数的に減衰するのでスペクトルはローレンツ型で与えられる（Keyes, Kivelson）。

$$I(\omega) = \frac{A}{\pi n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \beta^2 N (1 + fN) \frac{\omega_c / 2}{\omega^2 + (\omega_c / 2)^2} \quad (2)$$

このローレンツ型の半値巾 ω_c 、積分強度 I_c は次式で与えられる。

$$\omega_c / 2 = \frac{1 + fN}{1 + gN} \cdot 6D \quad I_c = \frac{A}{n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \beta^2 N (1 + fN) \quad (3)$$

ここで N は分子濃度、 D は拡散定数、 n は屈折率、 β は異方性分極率であり、 f と g は分子間の

配向、角運動量に関する静的及び動的な配向相関である。特に f は $t=0$ における分子主軸間の配向角 $\varphi_{12}(0)$ の相関量 $\frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \varphi_{12}(0) - 1 \rangle$ である。分子が互いに平行 ($\varphi_{12} = 0$) ならば $f = +1$, 垂直 ($\varphi_{12} = \pi/2$) ならば $f = -\frac{1}{2}$, ランダムでは $f = 0$ となる。こうして ω_c , I_c の濃度依存性から配向相関 f , g の値を知る事ができる。

ウィング成分については、分子が束縛回転すると考える立場と分子衝突に伴う散乱と見る立場とがある。前者の場合、Starunov は抵抗を受けつつ永続的に運動する調和振動子を考え次式の変形ローレンツ型スペクトルを予測した。

$$I(\omega) \propto \frac{1}{1 + a_L \omega^2 + b_L \omega^4} \quad (4)$$

また、Sechkarev & Nikolaenko は衝突により消滅する調和振動子を考え二乗ローレンツ型を予測した。

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(1 + a_{SL} \omega^2)^2} \quad (5)$$

いずれも低波数領域ではローレンツ型に漸近する。

一方、Bucaro & Litovitz は二分子の対が異方性分極率を持つとして変形指数関数型スペクトルを予想している。

$$I(\omega) \propto \omega^{1/7} \exp(-\omega/\omega_0) \quad (6)$$

従来の報告例を検討するとウィングの大部分については(4), (5)がスペクトルを良く再現しているので、本研究では束縛回転の立場から解析を行う事にした。(6)式等の衝突散乱については、得られた結果において改めて吟味する。

第三章 液体及び溶液の異方性レイリー散乱スペクトル

〔純液体のスペクトル形状〕

ベンゼン、アセトニトリル、クロロホルム、二硫化炭素等の純液体のスペクトルを解析し次の結果が得られた。

1. ウィング成分は $30 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ でローレンツ型で表わされ、このローレンツ成分を 20 cm^{-1} 以下の領域に外挿した値を実測値から差引いて得られる中央成分もローレンツ型(2)式で表わされる。すなわち二成分の重ね合わせが成り立つ。
2. ウィング全体を(4), (5)式で解析すると、(4)式は実測スペクトルをよく再現しないが(5)式は実測スペクトルを 100 cm^{-1} 付近まで再現する。よって単一の形状関数としては(5)式が最も良い。
3. 100 cm^{-1} 以上の領域では(5)式も実測値と一致しなくなる。これらの高波数領域はガウス関数によって良く再現される。その範囲は広いので先のローレンツ型との組み合わせによってウィングはほぼ全領域にわたって記述できる。

それぞれの液体についてローレンツ、ガウス形状の解析を行い、それらの巾から各々に対応した緩和時間 τ_L 、 τ_g が計算された。これらの値は約 0.2 ps 程度である。

〔溶液のスペクトル形状〕

上記のローレンツ、ガウス型による解析は先の溶質の四塩化炭素溶液でも成立し、 τ_L 、 τ_g の濃度依存性が求められた。 τ_g の値はベンゼンの溶液で 0.15 ± 0.01 ps、クロロホルムの溶液で 0.25 ± 0.01 ps と濃度によらず一定の値を示した。この傾向は、Alms 等が同溶液の中央成分で見出した、緩和時間が濃度によって二倍近く変動するという結果とは著しく異なっている。そこで比較のため溶媒にエタノールを用いた結果では、まずベンゼンで先の四塩化炭素溶液の場合と同じく τ_g 値が濃度によってほとんど変化しないのに反して、等方性分子である四塩化炭素のエタノール溶液で τ_g 値が濃度とともに連続的に変化するという対照的な傾向が見い出された。このように、本研究で用いた対称こま分子の溶液ではガウス緩和時間 τ_g が濃度によってほとんど変化しない傾向にある。

〔溶液のスペクトル積分強度〕

上記の解析に伴い、ウィング全体の積分強度が得られる。その結果、ベンゼン、クロロホルム、アセトニトリルの四塩化炭素溶液の積分強度はいずれも濃度に対して直線的に変化する事が見い出された。この事実は(2)式にあてはめて言えば配向相関 $f = 0$ であり、これらの溶液での中央成分について知られている結果（ベンゼン $f = -0.2$ 、クロロホルム $f = +0.9$ ）と異なっている。またエタノール溶媒中での結果ではベンゼンでやはり積分強度が濃度の一次に依存するのに対して四塩化炭素では明らかに直線的でなく濃度の二乗に依存する傾向を示した。よって、積分強度についてもこれらの対称こま分子は等方性分子である四塩化炭素とは異なる挙動を示す事が見い出された。

第四章 考 察

〔衝突散乱機構の検討〕

従来ウィング成分の散乱機構は純液体のスペクトル形状から議論されてきた。先の結果で得られた純液体のガウス緩和時間 $\tau_g \approx 0.2$ ps は分子衝突の時間間隔 $\tau_{BC} \approx 10^{-2}$ ps に比べてかなり大きい。

次に、本研究で新たに知られたウィング形状の濃度依存性、すなわち τ_g が濃度によりほとんど変化しないという結果は衝突散乱から予測される結果に反している。後者の場合、純液体と希薄溶液とで衝突する分子間の慣性質量が異なるので緩和時間もまた異ならねばならない。さらに衝突散乱の場合の積分強度は二分子機構であるため濃度の二乗に依存するはずであるが、これも実測結果と一致しない。このように、本研究で得られた結果は衝突散乱機構を支持するものではない。

〔束縛回転モデルの検討〕

$\tau_g \approx 0.2$ ps の短い時間領域での回転運動としてはまず自由回転が考えられる。自由回転子の示す $\langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle$ (1式) の解は Gordon 等により得られ、ガウス緩和時間として

$\sqrt{\frac{I_{\perp}}{3KT}}$ (I_{\perp} : 主軸に垂直な慣性モーメント) を与える。これは実測の τ_g に近い値を示す。しかし

τ_g が $\sqrt{\frac{I_{\perp}}{3KT}}$ より短いことから、自由回転は十分ではなくそれに続いて回転的衝突が起きているものと見られる。

次に溶液のスペクトルの結果である τ_g の一定した値、積分強度の濃度依存性は明らかにウィング成分が一分子的な運動に基因する事を示している。異方性を示す一分子的運動としては回転運動を考えざるを得ない。以上によりウィング成分は束縛回転運動に基因する事が示された。この回転運動は分子間の静的、動的配向相関をほとんど含まない。従って、 $\tau_g \approx 0.2$ ps という短かい時間領域では、回転拡散という長い時間領域で見られたような結晶的配向構造は形成されておらずランダム構造である事がわかる。

〔配向相関の時間発展の機構〕

液体中の配向構造がなぜ観測時間の長さによって変わって見えるかという問題は、回転拡散がどのような機構で起こるか、に深く結びついているように思われる。回転拡散は分子が回転障壁を越えて他のポテンシャルに移る過程、と見る“活性化状態モデル”からは次のように考えられる。障壁の高さには分子配向に基づく異方性ポテンシャルも寄与する。分子が障壁を越える場合、結晶的配向は引力的に働いて障壁を低めるからそれは主要な経路となると見られる。逆にランダム配向は回転衝突に留まり束縛回転をもたらす。このため回転拡散(中央成分)は配向相関を示すが束縛回転(ウィング成分)はランダム配向、すなわち $f, g \approx 0$ となる。以上の考察から、液体中の配向構造は最初から存在するのではなく、回転拡散という動的過程を経て初めて形成されるものであると結論される。

第五章 総 括

本研究では異方性レイリー散乱において、観測時間の長さにより液体の配向構造が異なっているという結果を得た。この結果は液体の動的な構造のモデルにより分子の回転拡散機構に深く結びついた現象として理解される。

論文審査の結果の要旨

液体の異方性レイリー散乱スペクトルは線巾のせまい中央成分と巾広いウィング成分とから成ることが知られている。本研究ではこの二成分が緩和時間を異にする分子運動に基づいている点に注目し、このような観測する時間の長さの異なる手段を用いて得られる液体構造にどのような違いがあらわれるかを検討したものである。

光散乱スペクトルの測定は通常のラマンスペクトル測定法に従い、光源にはアルゴンイオンレーザーを用いている。対象とした液体はベンゼン、アセトニトリル等の対称こま分子の純液体及びこれらの四塩化炭素溶液である。初めに純液体のスペクトル形状を解析し、ウィング成分の低波数側が従来知られているようにローレンツ型で良く近似されることを確認し、また高波数側ではガウス型による近似が優れていることを見出ししている。このローレンツ、ガウス型の組合せは四塩化炭素溶液のスペクトル形状をよく再現する。この解析からウィング成分の線巾、積分強度の濃度依存性を調べることができた。その結果、線巾は濃度によってほとんど変わらず、積分強度は溶質濃度の一乗に比例することが判明した。

以上の結果を検討する上でウィング成分が分子の束縛回転によるか、または分子間衝突に基因するか議論の分れるところである。純液体のガウス型巾から求められた緩和時間は分子衝突の時間間隔と大きく異なり、自由回転子の緩和時間に近い値を示している。また線巾、積分強度の濃度依存性は明らかに一分子的機構を支持している。以上からウィング成分は分子の回転運動に基づいており、しかも分子間の配向相関はほとんどないと結論される。

このように、本研究でベンゼン等の液体構造は短かい時間スケールではランダムな配向をとり、長い時間スケールで見られる結晶的構造とは著しく異なることが見出された。この結果は液体構造の形成を論ずる上で重要な指針を与え、この分野の研究に重要な貢献をした。これは著者が独立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識をもつことを示している。よって、加茂川恵司提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。

氏名・（本籍）	か も が わ けい じ 加茂川 恵 司
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博第 593 号
学位授与年月日	昭和53年12月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程） 化学専攻
学位論文題目	液体のレイリー散乱スペクトル
論文審査委員	（主査） 教 授 伊 藤 光 男 教 授 中 島 威 教 授 村 上 謙 吉 助 教 授 茅 幸 二

論 文 目 次

- 第一章 緒 論
- 第二章 異方性レイリー散乱の機構
- 第三章 液体及び溶液の異方性レイリー散乱スペクトル
- 第四章 考 察
- 第五章 総 括

論文内容要旨

第一章 緒 論

液体の異方性レイリー散乱は、分子あるいは分子対が入射電場に応答して異方性分極率により光散乱をもたらす過程である。多くの場合、このスペクトルは励起光の周囲の鋭い中央成分（線巾数 cm^{-1} ）とウィングと呼ばれる巾広い成分（線巾数 10cm^{-1} ）とから成る事が知られている。前者は緩和時間、数 ps の遅い回転拡散過程に対応する事が確認されており、他方後者は十分の数 ps 程度の速い緩和に対応し、それは分子の束縛された回転あるいは分子間衝突に基づくと思われる。回転拡散では、異なる分子の運動の間にもある程度相関が存在している。従って、たとえば散乱強度は必ずしも溶質濃度に比例せず、また得られる緩和時間も単独の分子のものではない。この事から逆にスペクトルの強度及び線巾の濃度依存性を求めて液体中の分子間の配向相関を知る試みが中央成分についてなされてきた。その結果、ベンゼンでは分子が互いに垂直に配向している事等が示されてきた。これに対してウィング成分の濃度依存性はほとんど知られていない。この成分の挙動は十分の数 ps という短い時間領域での液体構造を反映すると予想される。これを既知の中央成分の挙動と比較する事により、液体の配向構造が観測する時間の長さとともにどのように変わって見えるかを知ることができる。本研究ではこのような観点からベンゼン、アセトニトリル、クロロホルム等の四塩化炭素溶液を対象として異方性レイリー散乱のウィング成分の濃度依存性を検討した。

第二章 異方性レイリー散乱の機構

観測された異方性レイリー散乱スペクトルを中央・ウィングの二成分に分離して解析するためには、各々について散乱機構のモデルから導かれる適切な形状関数を仮定して行うのが妥当である。散乱スペクトルは分極率の時間相関関数 $\langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle$ のフーリエ変換、

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (1)$$

で与えられる。回転拡散の場合、 $\langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle$ は指数関数的に減衰するのでスペクトルはローレンツ型で与えられる（Keyes, Kivelson）。

$$I(\omega) = \frac{A}{\pi n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \beta^2 N (1 + fN) \frac{\omega_c/2}{\omega^2 + (\omega_c/2)^2} \quad (2)$$

このローレンツ型の半値巾 ω_c 、積分強度 I_c は次式で与えられる。

$$\omega_c/2 = \frac{1 + fN}{1 + gN} \cdot 6D \quad I_c = \frac{A}{n^2} \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^4 \beta^2 N (1 + fN) \quad (3)$$

ここで N は分子濃度、 D は拡散定数、 n は屈折率、 β は異方性分極率であり、 f と g は分子間の

配向、角運動量に関する静的及び動的な配向相関である。特に f は $t=0$ における分子主軸間の配向角 $\varphi_{12}(0)$ の相関量 $\frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \varphi_{12}(0) - 1 \rangle$ である。分子が互いに平行 ($\varphi_{12} = 0$) ならば $f = +1$, 垂直 ($\varphi_{12} = \pi/2$) ならば $f = -\frac{1}{2}$, ランダムでは $f = 0$ となる。こうして ω_c , I_c の濃度依存性から配向相関 f , g の値を知る事ができる。

ウィング成分については、分子が束縛回転すると考える立場と分子衝突に伴う散乱と見る立場とがある。前者の場合、Starunov は抵抗を受けつつ永続的に運動する調和振動子を考え次式の変形ローレンツ型スペクトルを予測した。

$$I(\omega) \propto \frac{1}{1 + a_L \omega^2 + b_L \omega^4} \quad (4)$$

また、Sechkarev & Nikolaenko は衝突により消滅する調和振動子を考え二乗ローレンツ型を予測した。

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(1 + a_{SL} \omega^2)^2} \quad (5)$$

いずれも低波数領域ではローレンツ型に漸近する。

一方、Bucaro & Litovitz は二分子の対が異方性分極率を持つとして変形指数関数型スペクトルを予想している。

$$I(\omega) \propto \omega^{1/3} \exp(-\omega/\omega_0) \quad (6)$$

従来の報告例を検討するとウィングの大部分については(4), (5)がスペクトルを良く再現しているので、本研究では束縛回転の立場から解析を行う事にした。(6)式等の衝突散乱については、得られた結果において改めて吟味する。

第三章 液体及び溶液の異方性レイリー散乱スペクトル

〔純液体のスペクトル形状〕

ベンゼン、アセトニトリル、クロロホルム、二硫化炭素等の純液体のスペクトルを解析し次の結果が得られた。

1. ウィング成分は $30 \sim 70 \text{ cm}^{-1}$ でローレンツ型で表わされ、このローレンツ成分を 20 cm^{-1} 以下の領域に外挿した値を実測値から差引いて得られる中央成分もローレンツ型(2)式で表わされる。すなわち二成分の重ね合わせが成り立つ。
2. ウィング全体を(4), (5)式で解析すると、(4)式は実測スペクトルをよく再現しないが(5)式は実測スペクトルを 100 cm^{-1} 付近まで再現する。よって単一の形状関数としては(5)式が最も良い。
3. 100 cm^{-1} 以上の領域では(5)式も実測値と一致しなくなる。これらの高波数領域はガウス関数によって良く再現される。その範囲は広いので先のローレンツ型との組み合わせによってウィングはほぼ全領域にわたって記述できる。

それぞれの液体についてローレンツ、ガウス形状の解析を行い、それらの巾から各々に対応した緩和時間 τ_L 、 τ_g が計算された。これらの値は約 0.2 ps 程度である。

〔溶液のスペクトル形状〕

上記のローレンツ、ガウス型による解析は先の溶質の四塩化炭素溶液でも成立し、 τ_L 、 τ_g の濃度依存性が求められた。 τ_g の値はベンゼンの溶液で 0.15 ± 0.01 ps、クロロホルムの溶液で 0.25 ± 0.01 ps と濃度によらず一定の値を示した。この傾向は、Alms 等が同溶液の中央成分で見出した、緩和時間が濃度によって二倍近く変動するという結果とは著しく異なっている。そこで比較のため溶媒にエタノールを用いた結果では、まずベンゼンで先の四塩化炭素溶液の場合と同じく τ_g 値が濃度によってほとんど変化しないのに反して、等方性分子である四塩化炭素のエタノール溶液で τ_g 値が濃度とともに連続的に変化するという対照的な傾向が見い出された。このように、本研究で用いた対称こま分子の溶液ではガウス緩和時間 τ_g が濃度によってほとんど変化しない傾向にある。

〔溶液のスペクトル積分強度〕

上記の解析に伴い、ウィング全体の積分強度が得られる。その結果、ベンゼン、クロロホルム、アセトニトリルの四塩化炭素溶液の積分強度はいずれも濃度に対して直線的に変化する事が見い出された。この事実は(2)式にあてはめて言えば配向相関 $f = 0$ であり、これらの溶液での中央成分について知られている結果（ベンゼン $f = -0.2$ 、クロロホルム $f = +0.9$ ）と異なっている。またエタノール溶媒中での結果ではベンゼンでやはり積分強度が濃度の一次に依存するのに対して四塩化炭素では明らかに直線的でなく濃度の二乗に依存する傾向を示した。よって、積分強度についてもこれらの対称こま分子は等方性分子である四塩化炭素とは異なる挙動を示す事が見い出された。

第四章 考 察

〔衝突散乱機構の検討〕

従来ウィング成分の散乱機構は純液体のスペクトル形状から議論されてきた。先の結果で得られた純液体のガウス緩和時間 $\tau_g \approx 0.2$ ps は分子衝突の時間間隔 $\tau_{BC} \approx 10^{-2}$ ps に比べてかなり大きい。

次に、本研究で新たに知られたウィング形状の濃度依存性、すなわち τ_g が濃度によりほとんど変化しないという結果は衝突散乱から予測される結果に反している。後者の場合、純液体と希薄溶液とで衝突する分子間の慣性質量が異なるので緩和時間もまた異ならねばならない。さらに衝突散乱の場合の積分強度は二分子機構であるため濃度の二乗に依存するはずであるが、これも実測結果と一致しない。このように、本研究で得られた結果は衝突散乱機構を支持するものではない。

〔束縛回転モデルの検討〕

$\tau_g \approx 0.2$ ps の短い時間領域での回転運動としてはまず自由回転が考えられる。自由回転子の示す $\langle \alpha(t) \alpha(0) \rangle$ (1式) の解は Gordon 等により得られ、ガウス緩和時間として

$\sqrt{\frac{I_{\perp}}{3KT}}$ (I_{\perp} : 主軸に垂直な慣性モーメント) を与える。これは実測の τ_g に近い値を示す。しかし

τ_g が $\sqrt{\frac{I_{\perp}}{3KT}}$ より短いことから、自由回転は十分ではなくそれに続いて回転的衝突が起きているものと見られる。

次に溶液のスペクトルの結果である τ_g の一定した値、積分強度の濃度依存性は明らかにウィング成分が一分子的な運動に基因する事を示している。異方性を示す一分子的運動としては回転運動を考えざるを得ない。以上によりウィング成分は束縛回転運動に基因する事が示された。この回転運動は分子間の静的、動的配向相関をほとんど含まない。従って、 $\tau_g \approx 0.2$ ps という短かい時間領域では、回転拡散という長い時間領域で見られたような結晶的配向構造は形成されておらずランダム構造である事がわかる。

〔配向相関の時間発展の機構〕

液体中の配向構造がなぜ観測時間の長さによって変わって見えるかという問題は、回転拡散がどのような機構で起こるか、に深く結びついているように思われる。回転拡散は分子が回転障壁を越えて他のポテンシャルに移る過程、と見る“活性化状態モデル”からは次のように考えられる。障壁の高さには分子配向に基づく異方性ポテンシャルも寄与する。分子が障壁を越える場合、結晶的配向は引力的に働いて障壁を低めるからそれは主要な経路となると見られる。逆にランダム配向は回転衝突に留まり束縛回転をもたらす。このため回転拡散(中央成分)は配向相関を示すが束縛回転(ウィング成分)はランダム配向、すなわち $f, g \approx 0$ となる。以上の考察から、液体中の配向構造は最初から存在するのではなく、回転拡散という動的過程を経て初めて形成されるものであると結論される。

第五章 総 括

本研究では異方性レイリー散乱において、観測時間の長さにより液体の配向構造が異なって見えるという結果を得た。この結果は液体の動的な構造のモデルにより分子の回転拡散機構に深く結びついた現象として理解される。

論文審査の結果の要旨

液体の異方性レイリー散乱スペクトルは線巾のせまい中央成分と巾広いウィング成分とから成ることが知られている。本研究ではこの二成分が緩和時間を異にする分子運動に基づいている点に注目し、このような観測する時間の長さの異なる手段を用いて得られる液体構造にどのような違いがあらわれるかを検討したものである。

光散乱スペクトルの測定は通常のラマンスペクトル測定法に従い、光源にはアルゴンイオンレーザーを用いている。対象とした液体はベンゼン、アセトニトリル等の対称こま分子の純液体及びこれらの四塩化炭素溶液である。初めに純液体のスペクトル形状を解析し、ウィング成分の低波数側が従来知られているようにローレンツ型で良く近似されることを確認し、また高波数側ではガウス型による近似が優れていることを見出ししている。このローレンツ、ガウス型の組合せは四塩化炭素溶液のスペクトル形状をよく再現する。この解析からウィング成分の線巾、積分強度の濃度依存性を調べることができた。その結果、線巾は濃度によってほとんど変わらず、積分強度は溶質濃度の一乗に比例することが判明した。

以上の結果を検討する上でウィング成分が分子の束縛回転によるか、または分子間衝突に基因するか議論の分れるところである。純液体のガウス型巾から求められた緩和時間は分子衝突の時間間隔と大きく異なり、自由回転子の緩和時間に近い値を示している。また線巾、積分強度の濃度依存性は明らかに一分子的機構を支持している。以上からウィング成分は分子の回転運動に基づいており、しかも分子間の配向相関はほとんどないと結論される。

このように、本研究でベンゼン等の液体構造は短かい時間スケールではランダムな配向をとり、長い時間スケールで見られる結晶的構造とは著しく異なることが見出された。この結果は液体構造の形成を論ずる上で重要な指針を与え、この分野の研究に重要な貢献をした。これは著者が独立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識をもつことを示している。よって、加茂川恵司提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。